

Requested document:	JP2001206914 click here to view the pdf document
---------------------	--

METHOD FOR PRODUCING PROPYLENIC RANDOM COPOLYMER

Patent Number: JP2001206914
Publication date: 2001-07-31
Inventor(s): MAEDA YOICHI; TAYANO TAKAO; YUGAWA KIYOSHI; KATO HIDEKI; NAKAMURA YASUNORI
Applicant(s): JAPAN POLYCHEM CORP
Requested Patent: ☐ [JP2001206914](#)
Application Number: JP200000018888 20000127
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F210/06; C08F2/02; C08F4/642
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a propylenic random copolymer, by which a reactor can stably be operated without generating the fouling of the wall surfaces and piping wall surfaces of the reactor or post-treatment systems by the polymer without coagulating the powder particles of the polymer, even when the low melting point propylenic random copolymer is continuously produced.

SOLUTION: This method for producing a propylenic random copolymer, characterized by continuously polymerizing the propylenic random copolymer having a melting point (T_m) of 115 to 165 deg.C measured with a differential scanning calorimeter(DSC), under conditions simultaneously satisfying the following (1) to (3). (1) Propylene is copolymerized with the other α -olefin in the coexistence of a metallocenic catalyst. (2) The polymerization temperature T (deg.C) satisfies the following expression. $55 \leq T \leq 75$, $T \leq 1.42 \times T_m - 100$. (3) The W_s/W_p weight ratio of the amount (W_s) of an inert solvent to the amount (W_p) of the propylene monomer existing in the polymerization tank is ≤ 0.02 .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-206914

(P2001-206914A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C O 8 F 210/06		C O 8 F 210/06	4 J 0 1 1
2/02		2/02	4 J 0 2 8
4/642		4/642	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-18888(P2000-18888)

(22) 出願日 平成12年1月27日 (2000.1.27)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 前田 洋一

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(72) 発明者 田谷野 孝夫

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(74) 代理人 100101340

弁理士 丸山 英一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系ランダム共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】低融点のプロピレン系ランダム共重合体を連続的に製造する場合においても、重合体がリアクターあるいは後処理系の槽壁面や配管壁面にファウリングが発生したり、重合体のパウダー粒子が凝集するようなことがなく長期安定運転を行うことのできるプロピレン系ランダム共重合体の製造方法の提供。

【解決手段】下記(1)～(3)を同時に満足する条件下に、示差走査型熱量計(DSC)による融点(T_m)が115～165℃のプロピレン系ランダム共重合体を連続的に重合することを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

(1) メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合すること

(2) 重合温度T(℃)が下記式を満足すること
 $55 \leq T \leq 75$

$T \leq 1.42 \times T_m - 100$

(3) 重合槽内に存在するプロピレンモノマー量(W_p)に対する不活性溶媒量(W_s)の比W_s/W_p(重量比)が0.02以下であること

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(1)～(3)を同時に満足する条件下に、示差走査型熱量計(DSC)による融点(T_m)が115～165℃のプロピレン系ランダム共重合体を連続的に重合することを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

(1) メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合すること

(2) 重合温度 T (℃)が下記式を満足すること

$$55 \leq T \leq 75$$

$$T \leq 1.42 \times T_m - 100$$

(3) 重合槽内に存在するプロピレンモノマー量(W_p)に対する不活性溶媒量(W_s)の比 W_s/W_p (重量比)が0.02以下であること

【請求項2】重合槽内に存在するプロピレンモノマー量(W_p)に対する不活性溶媒量(W_s)の比 W_s/W_p (重量比)が0.01以下である請求項1に記載のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

【請求項3】プロピレン系ランダム共重合体の融点(T_m)が115～135℃である請求項1または2に記載のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

【請求項4】メタロセン系触媒が、下記成分[A]と成分[B]、および必要に応じて成分[C]とからなるオレフィン重合用触媒である請求項1～3のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

成分[A] 共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表4～6族の遷移金属化合物

成分[B] イオン交換性層状ケイ酸塩

成分[C] 有機アルミニウム化合物

【請求項5】メタロセン系触媒が、予備重合処理されたオレフィン重合用触媒である請求項1～4のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

【請求項6】重合が、塊状重合法で行われる請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン系ランダム重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロピレン系ランダム共重合体の製造方法に関し、更に詳しくは、低融点のプロピレン系ランダム共重合体を連続的に製造するプロピレン系ランダム共重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メタロセン系触媒を用いたプロピレン系ランダム共重合体の製造に関しては、これまでに各種の方法が提案されてきた(特開昭62-119212、特開昭62-119215、特開平2-173015、特開平2-247207など)。しかしながら、連続的に重合する場合の問題点およびその解決方法についての研究はまだ充分とはいえないのが現状である。

【0003】例えば、低融点のプロピレン系ランダム共重合体の製造を連続的に行う場合、リアクターあるいは後処理系の槽壁面や配管壁面にファウリングが発生したり、パウダー粒子が凝集したりして長期安定運転が難しいという問題がある。

【0004】その原因は、低融点のプロピレン系ランダム共重合体の製造においては、生成したパウダー中の低結晶成分あるいは触媒成分が反応媒体あるいは反応媒体に含まれる不活性溶媒によって抽出され、壁面で析出する、あるいは、粒子同士を凝集させる、ことが考えられる。

【0005】これらの析出あるいは凝集の量はごく微量であるが、長時間の連続重合ではそれらが蓄積されて遂には運転続行が不可能になってしまうという問題があった。

【0006】不活性溶媒は、助触媒および/または失活防止剤である有機アルミニウムの希釈溶剤として、あるいは重合用触媒を均一分散させるためのスラリー化媒体として必然的に重合反応系内に導入されるため、これらの溶剤に可溶な低結晶成分を含有するプロピレン系ランダム共重合体を製造する際には非常に大きな問題となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低融点のプロピレン系ランダム共重合体を連続的に製造する場合においても、重合体がリアクターあるいは後処理系の槽壁面や配管壁面に析出してファウリングが発生したり、重合体のパウダー粒子が凝集するようなことがなく長期安定運転を行うことのできるプロピレン系ランダム共重合体の製造方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を行った結果、特定の重合条件を設定することにより、前記課題を解決し得る重合方法を見出すことに成功し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】すなわち、本発明は、下記(1)～(3)を同時に満足する条件下に、示差走査型熱量計(DSC)による融点(T_m)が115～165℃のプロピレン系ランダム共重合体を、連続的に重合することを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体の製造方法を提供するものである。

【0010】(1) メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合すること

(2) 重合温度 T (℃)が下記式を満足すること

$$55 \leq T \leq 75$$

$$T \leq 1.42 \times T_m - 100$$

(3) 重合槽内に存在するプロピレンモノマー量(W_p)に対する不活性溶媒量(W_s)の比 W_s/W_p (重量比)が0.02以下であること

【0011】また、上記プロピレン系ランダム共重合体

の製造方法において、メタロセン系触媒として、下記成分〔A〕と成分〔B〕および必要に応じて成分〔C〕とからなるオレフィン重合用触媒を使用するプロピレン系ランダム共重合体の製造方法を提供するものである。

【0012】成分〔A〕共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表4～6族の遷移金属化合物

成分〔B〕イオン交換性層状ケイ酸塩

成分〔C〕有機アルミニウム化合物

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の重合方法において製造されるプロピレン系ランダム共重合体は、主成分であるプロピレンと、モノマーである、エチレンおよび炭素数4以上のオレフィンからなる群の少なくとも1種とが重合された、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が、115～165℃、好ましくは115～135℃の低融点プロピレン系ランダム共重合体である。

【0014】炭素数4以上のオレフィンの例としては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。エチレンおよび炭素数4以上のオレフィンからなるモノマーの量は、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が本発明範囲となる量の範囲で選択される。また、本発明の重合方法は、公知の塊状重合法、気相重合法の連続重合にて実施することができ、好ましくは、塊状重合で実施される。また、本発明の重合は1段階もしくは多段階で実施することができる。

【0015】重合温度 T （℃）は、下記式を満たす重合温度で実施される。

$$55 \leq T \leq 75$$

$$T \leq 1.42 \times T_m - 100$$

【0017】重合温度 T （℃）がこの温度範囲未満の場合、触媒単位当たり、あるいは重合反応器単位容積当たりのポリマー生産量が低下し不経済となる。一方、重合温度 T がこの温度範囲を越えると、塊状重合の場合、重合槽内の圧力が高圧となるため安全上好ましくなく、実用的でない。

【0018】また、重合槽内に存在するプロピレンモノマー量（ W_p ）に対する不活性溶媒量（ W_s ）の比 W_s/W_p （重量比）が0.02以下、好ましくは、0.01以下で実施される。ここで、 W_p および W_s は下記式で示される。

【0019】 W_p = 供給プロピレン量 - 共重合体に取り込まれたプロピレンモノマー量

W_s = 不活性溶媒の供給量

【0020】本発明で重合系内に存在する不活性溶媒とは、次の（a）～（e）であり、重合系内では実質的に液状である。

【0021】（a）重合用触媒を均一に溶解または分散させるために使用する溶剤

（b）メタロセン錯体を活性化させるための助触媒を希

釈あるいは均一に分散させるために使用する溶剤

（c）重合系における失活防止剤を希釈あるいは均一に分散させるために使用する溶剤

（d）上記（a）～（c）以外の物質を重合槽内へ添加する際に該物質を希釈あるいは均一に分散させるために使用する溶剤

（e）モノマーまたはモノマーとして、重合槽内に供給されるエチレンまたは炭素数3以上のオレフィンに含有される非重合性炭化水素溶剤

【0022】これら不活性溶媒の具体例としては、

（イ）ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの直鎖状脂肪族炭化水素、（ロ）イソペンタン、イソオクタンなどの分岐状脂肪族炭化水素、

（ハ）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、（ニ）ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。またこれら不活性溶媒は複数種の炭化水素化合物の混合物であってもよく、具体例として（ホ）流動パラフィン等のナフサ留分が挙げられる。不活性溶媒は前記（イ）～（ホ）の混合物であってもよい。また、重合活性や得られるポリマー物性に支障のない範囲において、炭化水素の炭素原子や水素原子の一部をケイ素原子やハロゲン原子等で置換されたものを使用することができる。重合系内に存在する不活性溶媒量とは、前述した（a）～（e）の合計重量を意味する。

【0023】また重合槽内に存在するプロピレンモノマー量は、塊状重合法においては液相および気相に存在するプロピレンモノマーの合計重量を意味し、気相重合においては気相に存在するプロピレンモノマーの重量を意味する。

【0024】多段重合の場合は、個々の反応槽における不活性溶媒量またはプロピレンモノマー量であると定義する。

【0025】本発明で使用されるメタロセン系触媒は公知のものが使用できるが、具体的には以下に述べる成分〔A〕、〔B〕および必要に応じて使用する〔C〕を組み合わせて得られる触媒が望ましい。

【0026】成分〔A〕メタロセン錯体：共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表4～6族の遷移金属化合物

成分〔B〕助触媒：化合物〔B〕とメタロセン錯体

〔A〕を反応させることにより、該メタロセン錯体〔A〕を活性化することのできる化合物

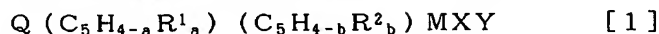
成分〔C〕有機アルミニウム化合物

【0027】メタロセン系触媒は、予備重合処理がされていてもされていなくてもよい。また、上記オレフィン重合用触媒のなかでも、担持されたメタロセン系触媒を使用することが好ましい。担体の具体例としては、シリカ、アルミナ等の無機酸化物もしくはポリプロピレン系重合体等の有機物を挙げることができ、例えば、成分

[A]、[B]の担持物を成分[C]有機アルミニウム化合物と接触させたものなどが挙げられる。

【0028】担持メタロセン触媒の特に好ましい例としては、担体が助触媒の機能を兼ねたイオン交換性層状ケイ酸塩が挙げられる。具体的には、以下に述べる成分[A]、成分[B]および必要に応じて添加される成分[C]を組み合わせ得られる。

【0029】成分[A]メタロセン錯体：共役五員環配



【0032】上記の一般式[1]において、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を表す。Mは周期律表第4～6族遷移金属を表し、中でもチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

【0033】XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基または炭素数1～20の珪素含有炭化水素基を示す。

【0034】R¹およびR²はそれぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個のR¹または2個のR²がそれぞれ結合してC₄～C₁₀環を形成していてもよい。aおよびbは、0 ≤ a ≤ 4、0 ≤ b ≤ 4を満足する整数である。

【0035】2個の共役五員環配位子の間を架橋する結合性基Qは、例としてアルキレン基、アルキリデン基、シリレン基、ゲルミレン基等が挙げられる。これらは水素原子がアルキル基、ハロゲン等で置換されたものであってもよい。

【0036】メタロセン錯体として、具体的には次の化合物を挙げることができる。

【0037】(1)メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

(2)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

(3)イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)

(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

(4)エチレン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

(5)メチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

(6)エチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

(7)エチレン1,2-ビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

(8)エチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

位子を少なくとも一個有する周期律表4～6族の遷移金属化合物、

成分[B]助触媒：イオン交換性層状ケイ酸塩

成分[C]有機アルミニウム化合物

【0030】上記の成分[A]としては、具体的には、次の一般式[1]で表される化合物を使用することができる。

【0031】



(9)ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

(10)ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

(11)ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド

(12)ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(13)ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)

(オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(14)メチルフェニルシリレンビス[1-(2-メチル-4,5-ベンゾ(インデニル))]ジルコニウムジクロリド

(15)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)]ジルコニウムジクロリド

(16)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(17)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(18)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(19)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-ナフチル-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(20)ジフェニルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(21)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(フェニルインデニル))]ジルコニウムジクロリド

(22)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-(フェニルインデニル))]ジルコニウムジクロリド

(23)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-ナフチル-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(24)ジメチルゲルミレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

(25)ジメチルゲルミレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

【0038】また、チタニウム化合物、ハフニウム化合物などの他の第4、5、6族遷移金属化合物についても上記と同様の化合物が挙げられる。本発明の触媒成分および触媒については、これらの化合物を混合してもよい。

【0039】成分[B]イオン交換性層状ケイ酸塩は、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状ケイ酸塩として粘土化合物を使用することができ、粘土化合物の具体例としては、例えば、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店（1995年）に記載されている次のような層状珪酸塩が挙げられる。

【0040】(1) 1:1が主要な構成層であるディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族
(2) 2:1層が主要な構成層であるモンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等のスメクタイト族、バーミキュライト等のバーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群

【0041】本発明で使用する珪酸塩は、上記(1)、(2)の混合層を形成した層状珪酸塩であってもよい。本発明においては、主成分の珪酸塩が2:1型構造を有する珪酸塩であることが好ましく、スメクタイト族であることが更に好ましく、モンモリロナイトであることが特に好ましい。

【0042】本発明で使用する珪酸塩は、本発明の請求項の範囲であれば、特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、化学処理により処理条件を調整することにより、本発明に規定する無機珪酸塩とすることが可能であり、好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。

【0043】具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では珪酸塩の結晶構造が破壊され、構造の変化をもたらす。また塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることもできる。

【0044】本発明においては、塩類で処理される前の、イオン交換性層状珪酸塩の含有する交換可能な1族金属陽イオンの40%以上、好ましくは60%以上を、下記に示す塩類より解離した陽イオンと、イオン交換す

ることが好ましい。

【0045】このようなイオン交換を目的とした塩類処理で用いられる塩類は、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、Br、I、F、PO₄、SO₄、NO₃、CO₃、C₂O₄、ClO₄、OOCCH₃、CH₃COCHCOCH₃、OC₁₂、O(NO₃)₂、O(ClO₄)₂、O(SO₄)、OH、O₂Cl₂、OC₁₃、OOCH、OOCCH₂CH₃、C₂H₄O₄およびC₆H₅O₇から成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物である。

【0046】具体的には、LiCl、LiNO₃、Li₂SO₄、Li₂C₂O₄、NaCl、Na₂SO₄、Na₂C₂O₄、NaNO₃、KCl、K₂SO₄、K₂C₂O₄、CaCl₂、CaSO₄、Ca(NO₃)₂、MgCl₂、MgBr₂、Mg(NO₃)₂、MgSO₄、Mg₃(PO₄)₂、Ti(SO₄)₂、TiF₄、TiCl₄、VOSO₄、VOCl₃、VC₁₃、Fe(OOCH₃)₂、Fe(CH₃COCHCOCH₃)₃、Fe(ClO₄)₃、FePO₄、FeSO₄、Zn(NO₃)₂、ZnSO₄、Zn(OOCH₃)₂、AlF₃、AlCl₃、AlBr₃、AlI₃、Al₂(SO₄)₃、SnSO₄、Sn(NO₃)₂、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、N、N-ジメチルアニリニウム、N、N-ジエチルアニリニウム、ピリジニウム、トリフェニルホスホニウム、ジフェニルオキシソニウム等を挙げることができる。

【0047】酸処理は表面の不純物を除くほか、結晶構造のAl、Fe、Mg等の陽イオンの一部を溶出させることにより、本発明に規定する珪酸塩とすることができ

る。

【0048】酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、リン酸、酢酸から選択される。処理に用いる塩類および酸は、2種以上であってもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、および塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。

【0049】塩類および酸による処理条件は、特に制限されないが、通常、塩類および酸の濃度は、0.1~80重量%、処理温度は室温~沸点、処理時間は、5分~24時間の条件を選択して、イオン交換性層状珪酸塩から成る群より選ばれた少なくとも一種の化合物を構成している物質の溶出を制御することにより、本発明で規定した構造を有する珪酸塩を製造することが可能である。

【0050】また、塩類および酸は、一般的には水溶液で用いられる。処理条件としては、酸処理あるいは酸と塩の共存下処理を少なくとも一度行うことが好ましく、酸濃度が1モル/リットル以上、12モル/リットル以下、好ましくは2モル/リットル以上、8モル/リットル以下で行う。この様に、比較的に酸濃度が高い条件で、処理温度、処理時間の制御により、所望の珪酸塩を得ることが可能であり、好ましい。硫酸を使用した場合で例えると、好ましくは、18重量%以上、58重量%以下の濃度となる。

【0051】本発明では、好ましくは上記酸処理または酸と塩の共存処理を行うが、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理などの化学処理を併用してもよい。

【0052】アルカリ処理剤としては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ などが例示される。

【0053】また、珪酸塩は、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の球状粒子を用いるのが好ましい。より好ましくは、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の球状粒子を用いる。更に好ましくは平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を用いる。平均粒径は、具体的にはセイシン企業社製レーザーミクロンナイザーLMS-24を用いて、エタノール中で測定して得られたときのものを表す。また、珪酸塩は、粒子の形状が球状であれば天然物あるいは市販品をそのまま使用してもよいし、造粒、分粒、分別等により粒子の形状および粒径を制御したものを用いてもよい。

【0054】これら珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれる。本発明においては、これらの吸着水および層間水を除去して使用するのが好ましい。

【0055】ここで吸着水とは、珪酸塩化合物粒子の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。本発明では、加熱処理によりこれらの吸着水および/または層間水を除去して使用することができる。

【0056】珪酸塩の吸着水および層間水の加熱処理方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水等の方法が用いられる。加熱の際の温度は、珪酸塩の種類にもより一概に規定できないが、層間水が残存しないように、 100°C 以上、好ましくは 150°C 以上であるが、構造破壊を生じるような高温条件（加熱時間にもよるが例えば 800°C 以上）は好ましくない。

【0057】また、気体流通下の加熱脱水の場合、不活性ガスを通常用いるが、空気による乾燥も可能である。加熱時間は乾燥温度にもよるが、通常1分以上、好ましくは1時間以上である。その際、除去した後の珪酸塩の水分含有率が、温度 200°C 、圧力 1mmHg の条件下で2時間脱水した場合の水分含有率を0重量%とした

時、3重量%以下、好ましくは1重量%以下であることが好ましい。

【0058】以上のように、本発明において、珪酸塩として特に好ましいものは、塩類処理および/または酸処理を行って得られた水分含有率が1重量%以下のイオン交換性層状珪酸塩である。

【0059】成分[C]は有機アルミニウム化合物である。本発明で成分[C]として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 $(\text{AlR}^q\text{X}_{3-p})_q$ で示される化合物が適当である。

【0060】本発明では、この式で表される化合物を単独で、複数種混合してあるいは併用して使用することができることは言うまでもない。また、この使用は触媒調製時だけでなく、予備重合あるいは重合時にも可能である。この式中、 R^q は炭素数1~20の炭化水素基を示し、Xは、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。pは1~3までの、qは1~2までの整数である。 R^q としてはアルキル基が好ましく、またXは、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数1~8のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数1~8のアミノ基が好ましい。これらのうち、好ましくは、 $p=3$ 、 $q=1$ のトリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましくは、 R^q が炭素数1~8であるトリアルキルアルミニウムである。

【0061】本発明に使用されるメタロセン系触媒は、本重合が行われる前に予備重合処理することが望ましい。予備重合に供されるモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン、1,3-ブタジエン等のジエン化合物、スチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物を用いることができる。

【0062】

【実施例】次の実施例は、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。

【0063】（ポリマー凝集量の測定方法）ポリマー100gをふるいにかけ、 $1700\mu\text{m}$ （JIS-Z-8801）以上のポリマーの重さを量る。

【0064】（ポリマー嵩密度の測定方法）ASTM D1895-69に準拠して測定した。

【0065】（MFR（Melt Flow Rate））JIS-K-6758ポリプロピレン試験方法のメルトフローレート（条件： 230°C 、荷重 2.16Kg ）により測定した。

【0066】（DSCによる T_m の測定方法）セイコー社製DSC測定装置を用い、試料（約5mg）を採り 200°C で5分間融解後、 40°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で降温して結晶化した後に、さらに $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温して融解したときの融解ピーク温度お

よび融解終了温度で評価した。

【0067】(ヒートシール性) 5mm×200mmのヒートシールバーを用い、各温度設定においてヒートシール圧力1Kg/cm²、ヒートシール時間2秒の条件下でヒートシールした試料から15mm幅のサンプルを採り、ショッパー型試験機を用いて引っ張り速度500mm/minで引き離し、荷重300gになるシール温度によって評価した(単位℃)。この値が小さい程ヒートシール性が優れていることを意味する。

【0068】(ブロッキング性) 得られたフィルムから、2cm幅×15cm長さの試料フィルムの同一面同士を長さ5cmにわたり重ね、100g/cm²の荷重下で温度40℃の雰囲気下に24時間状態調整した後、荷重を除き、23℃の温度に充分調整した後、引張試験機を用いて200mm/minの速度で試料のせん断剥離に要する力を求めた(単位: g/10cm²)。この値が小さい程ブロッキング性がよいことを意味する。

【0069】(樹脂組成物の製造) 後記の方法で得られたプロピレン-エチレン-ランダム共重合体100重量部に対して、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*n*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチルイソシアネートを0.05重量部、テトラキス(2, 4-ジ-*n*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトを0.05重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウムを0.05重量部、アンチブロッキング剤として合成シリカ(平均粒径2.0μm)0.2重量部、滑剤としてエルカ酸アミドを0.04重量部添加した樹脂組成物をヘンシェルミキサーで2分間、室温で高速混合した後、50mmφ押出機により230℃で熔融、混練してstrand状に押し出し、冷却、カットしてペレット状にした。

【0070】(フィルムの製造) この樹脂組成物を原料とし、口径35mmφの押出機、幅300mmTダイ、エアナイフおよびチルロールを具備したTダイ法フィルム成形機を用いて、押し出し樹脂温度230℃、チルロール温度30℃、製膜引取速度21m/minで成形して、厚さ25μmの未延伸フィルムを得た。

【0071】〈実施例-1〉

(珪酸塩の化学処理) 3Lの攪拌翼の付いたガラス製フラスコに、蒸留水1130mL、続いて濃硫酸750gをゆっくりと添加し、さらにモンモリロナイト(水澤化学社製ベンクレイSL; 平均粒径=25μm、粒度分布=10μm~60μm)を300g分散させ、90℃まで1時間かけ昇温し、5時間その温度を維持した後、1時間で50℃まで冷却した。このスラリーを減圧ろ過し、ケーキを回収した。

【0072】このケーキに蒸留水を4L加え、再スラリー化後、ろ過した。この洗浄操作を4回繰り返した。最終の洗浄液(ろ液)のpHは、3.42であった。回収

したケーキを窒素雰囲気下110℃で終夜乾燥した。乾燥後の重量は227gであった。

【0073】この化学処理したモンモリロナイトの組成は、Alが5.0%、Mgが0.8%、Feが1.6%、Siが37.7%含まれていた。

【0074】(触媒の調製) 以下の操作は、不活性ガス下、脱酸素、脱水処理された溶媒、モノマーを使用して実施した。

【0075】先に化学処理したモンモリロナイトを減圧下、200℃で、2時間乾燥を実施した。

【0076】内容積3Lの攪拌翼のついたガラス製反応器に上記で得た乾燥モンモリロナイト200gを導入し、ノルマルヘプタン、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液(10mmol)を加え、室温で攪拌した。1時間後、ノルマルヘプタンにて洗浄(残液率1%未満)し、スラリーを2000mLに調製した。

【0077】次に、あらかじめ(r)-ジメチルシリレンビス[2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル]ジルコニウムジクロリド3mmolのトルエンスラリー870mLとトリイソブチルアルミニウム(30mmol)のヘプタン溶液42.6mLを室温にて1時間反応させておいた混合液を、モンモリロナイトスラリーに加え、1時間攪拌した。

【0078】続いて、窒素で十分置換を行った内容積10Lの攪拌式オートクレーブにノルマルヘプタン2.1Lを導入し、40℃に保持した。そこに先に調製したモンモリロナイト/錯体スラリーを導入した。温度が40℃に安定したところでプロピレンを100g/時間の速度で供給し、温度を維持した。4時間後、プロピレンの供給を停止し、さらに2時間維持した。回収した予備重合触媒スラリーから、上澄みを約3L除き、トリイソブチルアルミニウム(30mmol)のヘプタン溶液を170mL添加し、10分間攪拌した後に、40℃にて減圧下乾燥した。この操作により触媒1g当たりポリプロピレンが1.43gを含む予備重合処理触媒が得られた。

【0079】(重合) 図2は、本発明で用いられる連続バルク重合装置の一例を示す概略図である。図2で示すリアクター1に液状プロピレン、エチレン、水素を供給するとともにトリイソブチルアルミニウム(TIBA)のヘキサン希釈溶液をポンプ2を介して連続的に供給し、内温を70℃に保持した。プロピレンの供給量は110kg/hr、エチレンの供給量は1.5kg/hrであり、TIBAのヘキサン希釈溶液の供給に基づくヘキサンの供給量は0.5L/hrであった。上記の予備重合処理触媒は流動パラフィン(東燃社製: ホワイトレックス335)のスラリーとして用いた。濃度は20wt%であった。

【0080】この触媒スラリーをリアクターに時間当たり一定量の触媒を供給し、20kg/hrのプロピレン

・エチレンランダム共重合体を得た。系内に存在するヘキサンおよび流動パラフィンの合計重量 (W_s) は系内存在するプロピレン重量 (W_p) に対して、0.5 wt %であった ($W_s/W_p=0.005$)。この条件下で閉塞、リアクターへのファウリング、ポリマーの凝集もなく、約5日間安定に運転することができた。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、MFR=8.7、 $T_m=135^{\circ}\text{C}$ 、嵩密度=0.49 (g/cc)、 1700μ 以上の凝集ポリマー量=0.4%であった。

【0081】〈比較例-1〉触媒をヘキサンの0.04 wt %スラリーとした以外は、実施例1と全く同じに重合を行った。この時、触媒とともに供給されたヘキサン量は5.5 L/hrであった。系内のヘキサン量はプロピレンに対して4.4%であった ($W_s/W_p=0.044$)。約20 kg/hrの生産量が得られたが、約10 hr後にパウダー抜き出しラインおよび脱ガス槽の閉塞により、運転が不可能となった。得られたパウダーは、MFR=6.9、 $T_m=135^{\circ}\text{C}$ 、嵩密度=0.41 (g/cc)、 1700μ 以上のポリマー凝集量=4.2%であった。

【0082】〈参考例-1〉重合系内の不活性溶媒/プロピレン比が比較例1と同じになるようにバッチ重合に行行った。

【0083】内容積3 Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分置換した後に、トリイソブチルアルミニウム・ n -ヘプタン溶液2.86 mL (2.02 mmol)を加え、引き続き、ヘキサンを35 mL添加した。さらにエチレン15 g、水素35 mL、続いて液体プロ

ピレン1500 mLを導入し、 70°C に昇温しその温度を維持した。予備重合触媒のノルマルヘプタンスラリーを、1.5 mL、触媒として(予備重合ポリマーの重量は除く)15 mgを圧入し重合を開始した。系内に含まれるヘキサンおよび n -ヘプタンのトータル量は、プロピレンに対して、4.6%であった ($W_s/W_p=0.046$)。槽内温度を 70°C に維持した。1時間後、エタノール5 mLを加え、残ガスをバージして得られたポリマーを乾燥した。その結果、189 gのポリマーが得られた。触媒活性は、12600 g-PP/g-触媒・時であった。ポリマーBD=0.47 (g/cc)、MFR=4.5 ($\text{dg}/\text{分}$)、 $T_m=135^{\circ}\text{C}$ であった。殆ど凝集ポリマーは見られず、0.2%未満であった。

【0084】〈実施例-2〉

(重合) 重合温度を 60°C 、エチレン供給量を約2倍とした以外は、実施例1と同様に連続重合を行った。19.5 kg/時間のプロピレン・エチレン共重合体を得た。系内に含まれるヘキサンおよび流動パラフィンのトータル量はプロピレンに対して、0.4 wt % ($W_s/W_p=0.004$)であった。約5日間閉塞、リアクターへのファウリング、ポリマーの凝集もなく、安定に運転することができた。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、MFR=9.4、 $T_m=125^{\circ}\text{C}$ 、嵩密度=0.49、 1700μ 以上の凝集量=0.8%であった。

【0085】上記で得られた重合体のフィルムの物性を表1に示した。

【0086】

【表1】

表1

	重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	W_s/W_p (-)	MFR ($\text{g}/10\text{分}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	嵩密度 (g/cm^3)	凝集量 (%)	ヒート シール 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ブロッキング性 ($\text{g}/10\text{cm}^2$)
実施例 1	70	0.005	8.7	135	0.49	0.4	128.5	200
実施例 2	60	0.004	9.4	125	0.49	0.8	118.5	260
比較例 1	70	0.044	6.9	135	0.41	4.2	128.5	200
参考例 1	70	0.046	4.5	135	0.47	0.2	-	-

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート図

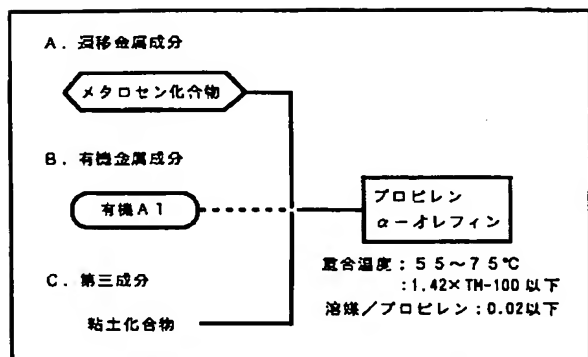
【図2】実施例1で用いた連続バルク重合装置を示す縦断面図

【符号の説明】

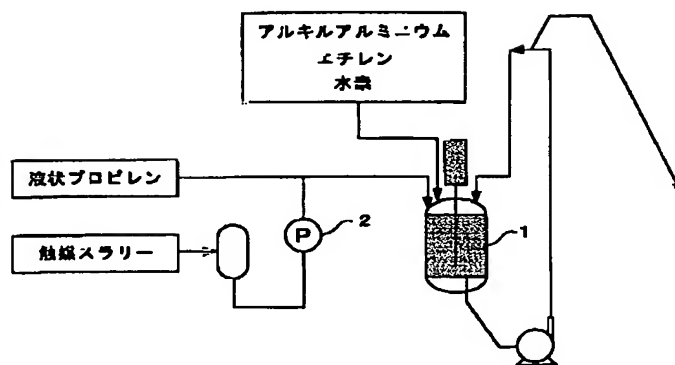
1：リアクター

2：ポンプ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 湯川 潔
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
ム株式会社プロセス開発センター内
(72)発明者 加藤 秀樹
岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 日本ポリ
ケム株式会社プロセス開発センター内
(72)発明者 中村 康則
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
ム株式会社材料開発センター内

Fターム(参考) 4J011 AA05 FB05 FB15 FB19
4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC10A AC28A AC31A AC41A
BA00B BA01B BB00B BB01B
BC15B BC16B BC24B BC27B
BC28B CA27A CA28A CA30A
DA01 DA02 DA03 DA06 DA08
DA09 EA01 EB04 EB05 EB07
EB09 EB10 EC02 FA01 FA02
FA04 GA19
4J100 AA03P AA04Q AA16Q AA17Q
AA19Q CA04 DA24 FA10